



日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年10月 2日

出願番号

Application Number:

特願2000-302729

出願人

Applicant(s):

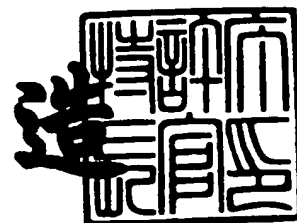
大日本印刷株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2001年 3月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3023471

【書類名】 特許願

【整理番号】 D12-0806

【提出日】 平成12年10月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 9/00  
B65D 65/40  
C23C 16/42  
C08J 7/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 駒田 実

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083839

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 泰男

【電話番号】 03-5443-8461

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007191

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004648

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスバリアフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材と、当該基材の両面または片面に形成された蒸着膜と、を有するガスバリアフィルムであって、

前記蒸着膜表面に形成されているグレイン間の距離が  $5 \sim 40 \text{ nm}$  であることを特徴とするガスバリアフィルム。

【請求項 2】 酸素透過率が  $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$  以下で、水蒸気透過率が  $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のガスバリアフィルム。

【請求項 3】 前記蒸着膜の厚さが  $5 \sim 300 \text{ nm}$  以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のガスバリアフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料として、さらには、ガラス等の代りとして用いられるガスバリアフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ガスバリアフィルムは、主に、内容物の品質を変化させる原因となる酸素や水蒸気等の影響を防ぐために、食品や医薬品等の包装材料として用いられ、液晶表示パネルや EL 表示パネル等に形成されている素子が、水蒸気に触れて性能劣化するのを避けるために、電子デバイス等のパッケージ材料として用いられている。また、近年においては、従来ガラス等を用いていた部分にフレキシブル性を持たせる等の理由から、ガスバリアフィルムが用いられる場合もある。

【0003】

このようなガスバリアフィルムは、プラスチックフィルムを基材として、その片面または両面にガスバリア層を形成する構成をとるのが一般的である。そして、当該ガスバリアフィルムは、CVD 法、PVD 法、スパッタリング法等の様々

な方法で形成されているが、何れの方法を用いた場合であっても、従来のガスバリアフィルムは、 $2\text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 程度の酸素透過率（OTR）や、 $2\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 程度の水蒸気透過率（WVTR）を有するにすぎず、より高いガスバリア性を必要とする用途に使用される場合には、未だ不十分なものであった。

## 【 0 0 0 4 】

また、酸化ケイ素膜などの無機酸化物薄膜をバリア膜として用いる場合、一般的には、ガス透過率は、膜厚を増加させることによって小さくなることが知られている。

## 【 0 0 0 5 】

しかしながら、近年においては、Society of Vacuum Coatersにおいて、J.T.Feltsら(34th Annual Technical Conference Proceedings(1991),p.99-104)や、J.E.Klemberg-Sapiehaら(36th Annual Technical Conference Proceedings(1993),p.445-449)は、膜厚が増して膜の内部応力が緩和するのに伴い、バリア膜にクラックが発生し、却ってガス透過率が大きくなってしまふことを指摘している。

## 【 0 0 0 6 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、こうした事情に鑑みなされたものであり、膜厚を所定の厚さに保ちつつ、極めて優れたガスバリア性を有するガスバリアフィルムを提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 7 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するために、請求項1において、基材と、当該基材の両面または片面に形成された蒸着膜と、を有するガスバリアフィルムであって、前記蒸着膜表面に形成されているグレイン間の距離が $5\sim 40\text{ nm}$ であることを特徴とするガスバリアフィルムを提供する。

## 【 0 0 0 8 】

本発明によれば、ガスバリア膜として作用する蒸着膜の表面に形成されているグレイン間の距離を上記の範囲内に制御したことによって、ガスの透過できる領域を小さくすることができ、極めてガスバリア性に優れたガスバリアフィルムと

することができる。

【0009】

前記請求項1に記載の発明においては、請求項2に記載するように、酸素透過率が $0.5\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下で、水蒸気透過率が $0.5\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。

【0010】

酸素透過率および水蒸気透過率を上記の範囲内とすることにより、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気を殆ど透過させないので、高いガスバリア性が要求される用途に好ましく用いることができるからである。

【0011】

前記請求項1又は請求項2に記載の発明においては、請求項3に記載するように、前記蒸着膜の厚さが $5\sim 300\text{nm}$ 以下であることが好ましい。

【0012】

本発明によれば、 $5\sim 300\text{nm}$ という極めて薄い蒸着膜を形成した場合であっても、優れたガスバリア性を発揮することができ、蒸着膜にクラックが入りづらくすることができるからである。さらに、上記範囲の厚さで蒸着膜を形成したガスバリアフィルムは透明性や外観等を損なうことがなく、またフィルムのカールの増大を抑制することもできるため生産性においても好ましいからである。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明のガスバリアフィルムについて図面を用いて具体的に説明する。

【0014】

図1は、本発明のガスバリアフィルムの構成の一例を示す概略断面図であり、図2は、図1に示すガスバリアフィルムの断面の拡大図である。図1に示すように、本発明のガスバリアフィルム1は、基材2と、当該基材2の両面または片面に形成された蒸着膜3とから構成されている。

【0015】

以下に、〔1〕蒸着膜、〔2〕基材、について、それぞれ詳細に説明する。

【 0 0 1 6 】

## 〔 1 〕 蒸着膜

まず、本発明のガスバリアフィルム 1 を構成する蒸着膜 3 について説明する。

【 0 0 1 7 】

本発明のガスバリアフィルム 1 における蒸着膜 3 は、基材 2 の両面または片面に形成されており、当該蒸着膜 3 の表面に形成されているグレイン 3 a 間の距離 L が 5 ～ 6 0 n m であることに特徴を有している（図 2 参照）。

【 0 0 1 8 】

グレイン 3 a の部分は、蒸着膜 3 の中でも結晶性が高い部分であり、ガスや水蒸気が透過し難いという性質を有している。したがって、グレイン間の距離 L を上記の範囲とすることにより、蒸着膜においてガス等の透過できる領域（グレイン以外の部分）が小さくなるため、バリア性を向上することができる。当該グレイン間の距離 L が上記の範囲、つまり 5 ～ 4 0 n m である場合には、良好なバリア性を有する蒸着膜とすることができ、グレイン間の距離 L の更に好ましい範囲は、1 0 ～ 3 0 n m である。

【 0 0 1 9 】

ここで、蒸着膜 3 の表面に形成されているグレイン 3 a について説明する。グレインとは、蒸着膜の表面を原子間力顕微鏡（A F M）で観測することにより得られる A F M 画像の断面を所定の高さで区切り、2 値化した場合に島状になって現れる部分をいう。つまり、蒸着膜 3 の表面には凹凸が形成されており、当該凹凸を分かりやすくするために原子間力顕微鏡を用いて観測、画像処理をし、当該処理により島状、つまり凸部になった部分のことである。

【 0 0 2 0 】

また、グレイン間の距離 L とは、グレインのピーク（凸部の頂点部分）から、当該グレインと隣接するグレインのピークまでの距離のことをいう。当該グレイン間の距離 L により、単位長さ当たりどの程度の大きさのグレイン（凸部）が存在するかが分かり、蒸着膜 3 表面に形成されているグレインの密度をも理解することができる。

【 0 0 2 1 】

本発明のガスバリアフィルム 1 を構成する蒸着膜 3 として用いることが可能な膜種としては、透明膜であっても、不透明膜であってもよく、特に限定するものではない。

#### 【 0 0 2 2 】

蒸着膜を透明膜とする場合の原料としては、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化カルシウム、酸化カドミウム、酸化銀、酸化金、酸化クロム、酸化ケイ素、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化白金、酸化パラジウム、酸化ビスマス、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化バリウム、等を挙げることができる。また、ITO 膜なども本発明のガスバリアフィルムを構成する蒸着膜として用いることができる。

#### 【 0 0 2 3 】

一方、不透明膜とする場合の原料としては、アルミニウム、シリコン等を挙げることができる、また金属は全て、本発明のガスバリアフィルムの蒸着膜として用いることができる。

#### 【 0 0 2 4 】

本発明の蒸着膜 3 の膜厚は、5 ～ 3 0 0 n m であることが好ましい。蒸着膜を、5 ～ 3 0 0 n m の厚さという薄い厚さで形成したガスバリアフィルムは、優れたガスバリア性を発揮することができ、蒸着膜にクラックが入りにくいからである。蒸着膜の厚さが 5 n m 未満の場合は、蒸着膜が基材の全面を覆うことができないことがあり、ガスバリア性を向上させることができない。一方、蒸着膜の厚さが 3 0 0 n m を超えると、クラックが入りやすくなること、透明性や外観が低下すること、フィルムのカールが増大すること、さらに、量産し難く生産性が低下してコストが増大すること、等の不具合が起こり易くなる。

#### 【 0 0 2 5 】

また、本発明のガスバリアフィルムを包装材料等、フレキシブル性が要求される用途として用いる場合には、形成される蒸着膜の機械的特性や用途を勘案し、その厚さを 5 ～ 3 0 n m とすることがより好ましい。蒸着膜の厚さを 5 ～ 3 0 n m とすることによって、軟包装材料としてのフレキシブル性を持たせることがで

き、フィルムを曲げた際のクラックの発生を防ぐことができる。また、本発明のガスバリアフィルムが比較的薄さを要求されない用途、例えば、フィルム液晶ディスプレイ用ガスバリア膜、フィルム有機ELディスプレイ用ガスバリア膜またはフィルム太陽電池用ガスバリア膜等の用途、に用いられる場合には、ガスバリア性が優先して要求されるので、前述の5～30nmの範囲よりも厚めにするのが好ましく、その厚さを50～200nmとすることが生産性等も考慮した場合により好ましい。

## 【0026】

本発明のガスバリアフィルムを上記の用途に用いることにより、同程度のガスバリア性を有する従来品よりもさらに薄膜化が可能となる。

## 【0027】

## 〔2〕基材

次に、本発明のガスバリアフィルム1を構成する基材2について説明する。

## 【0028】

本発明のガスバリアフィルム1における基材2は、上述したバリア性を有する蒸着膜3を保持することができるフィルムであれば特に限定されるものではなく、いかなるフィルムをも用いることができる。

## 【0029】

具体的には、

- ・エチレン、ポリプロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体または共重合体等のポリオレフィン（PO）樹脂、
- ・環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂（APO）、
- ・ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン2，6-ナフタレート（PEN）等のポリエステル系樹脂、
- ・ナイロン6、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド系（PA）樹脂、
- ・ポリビニルアルコール（PVA）樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）等のポリビニルアルコール系樹脂、
- ・ポリアイミド（PI）樹脂、
- ・ポリエーテルイミド（PEI）樹脂、



- ・ポリサルホン（P S）樹脂、
- ・ポリエーテルサルホン（P E S）樹脂、
- ・ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）樹脂、
- ・ポリカーボネート（P C）樹脂、
- ・ポリビニルブチラート（P V B）樹脂、
- ・ポリアリレート（P A R）樹脂、
- ・エチレンー四フッ化エチレン共重合体（E T F E）、三フッ化塩化エチレン（P F A）、四フッ化エチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（F E P）、フッ化ビニリデン（P V D F）、フッ化ビニル（P V F）、パーフルオロエチレンーパーフロロプロピレンーパーフロロビニルエーテルー共重合体（E P A）等のフッ素系樹脂、

等を用いることができる。

【 0 0 3 0 】

また、上記に挙げた樹脂以外にも、ラジカル反応性不飽和化合物を有するアクリレート化合物によりなる樹脂組成物や、前記アクリルレート化合物とチオール基を有するメルカプト化合物よりなる樹脂組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート等のオリゴマーを多官能アクリレートモノマーに溶解せしめた樹脂組成物等の光硬化性樹脂およびこれらの混合物等を用いることも可能である。さらに、これらの樹脂の 1 または 2 種以上をラミネート、コーティング等の手段によって積層させたものを基材フィルムとして用いることも可能である。

【 0 0 3 1 】

前記に挙げた樹脂等を用いた本発明の基材 2 は、未延伸フィルムでもよく、延伸フィルムでもよい。

【 0 0 3 2 】

本発明の基材 2 は、従来公知の一般的な方法により製造することが可能である。例えば、材料となる樹脂を押し出し機により溶融し、環状ダイや T ダイにより押し出して急冷することにより、実質的に無定形で配向していない未延伸の基材を製造することができる。また、未延伸の基材を一軸延伸、テンター式逐次二軸

延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、基材の流れ（縦軸）方向、または基材の流れ方向と直角（横軸）方向に延伸することにより延伸基材を製造することができる。この場合の延伸倍率は、基材の原料となる樹脂に合わせて適宜選択することができるが、縦軸方向および横軸方向にそれぞれ2～10倍が好ましい。

#### 【0033】

また、本発明の基材においては、蒸着膜を形成する前にコロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー放電処理、粗面化处理、薬品処理などの表面処理を行ってもよい。

#### 【0034】

さらに、本発明の基材の表面には、蒸着膜との密着性の向上を目的としてアンカーコートコーティングを行うこともできる。この場合に用いるアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、およびアルキルチタネート等を、1または2種以上併せて使用することができる。これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。そして、上記のアンカーコート剤は、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、ディップコート、スプレーコート等の公知の方法により基材上にコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥除去することによりアンカーコーティングすることができる。上記のアンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）程度が好ましい。

#### 【0035】

次に本発明のガスバリアフィルムの製造方法について説明する。

#### 【0036】

上述してきた基材2と蒸着膜3とにより構成される本発明のガスバリアフィルムの製造方法については、特に限定するものではなく、当該構造つまり基材の両面または片面に蒸着膜を形成することが可能であれば、公知の成膜法を用いることができる。

#### 【0037】

中でも、本発明においては、プラズマCVD法、PVD法、イオンプレーティング法またはスパッタ法により成膜するのが好ましい。プラズマCVD法により本発明のガスバリアフィルムを製造した場合には、当該フィルムは全体として柔軟性を有しており、様々な用途に用いることができるからである。また、PVD法（例えば、イオンプレーティング法）により本発明のガスバリアフィルムを製造した場合には、生産性が高いため、本発明のガスバリアフィルムの利用価値を向上することができるからである。さらにスパッタ法は、従来からガスバリア性の高い膜を形成するのに適しており、したがって本発明においても好適に用いることができる。

## 【 0 0 3 8 】

また、本発明のガスバリアフィルムを製造するためには、蒸着膜表面に形成されるグレイン間の距離を調整する必要があるが、上記のプラズマCVD法等により成膜する際には、蒸着膜形成材料を、エネルギーをもった状態で基材表面上に到達させ、構造的に安定で緻密な膜を形成するために投入電力を大きくすることが好ましい。

## 【 0 0 3 9 】

さらに、蒸着膜が形成される際に、基材表面で蒸着分子がマイグレーションをおこしやすい状態とすることによっても、構造的に安定で緻密な膜とすることが可能であるため、基板温度を高くすることも好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

上述してきた本発明のガスバリアフィルムは、酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、より好ましくは酸素透過率が $0.1 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.1 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下の極めて優れたガスバリア性を発揮する。こうした薄い厚さであっても優れたガスバリア性を発揮できるのは、本発明のガスバリアフィルムを構成する蒸着膜の表面に形成されている各グレインの距離を所定の距離としたためであると理解される。本発明のガスバリアフィルムは、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気をほとんど透過させないので、高いガスバリア性が要求される用途、例えば食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料用に

好ましく用いることができる。

【 0 0 4 1 】

【実施例】

以下に実施例および比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

【 0 0 4 2 】

〔 1 〕 プラズマ C V D 法を用いた場合

（実施例 1）

図 3 に示すように、基材 3 0 として、シート状（3 0 c m × 2 1 c m）の二軸延伸ポリアミドフィルム（東洋紡（株）製、N 1 1 0 2、厚さ 1 5 μ m）を準備し、プラズマ C V D 装置 1 0 1 のチャンバー 1 0 2 内の下部電極 1 1 4 側に装着した。次に、C V D 装置 1 0 1 のチャンバー 1 0 2 内を、油回転ポンプおよびターボ分子ポンプにより、到達真空度  $3.0 \times 10^{-5}$  T o r r （ $4.0 \times 10^{-3}$  P a）まで減圧した。また、原料ガス 1 1 2 として、ヘキサメチルジシロキサン（H M D S O）ガス（東レ・ダウ・コーニング・シリコン（株）、S H 2 0 0、0.6 5 C S t）および酸素ガス（太陽東洋酸素（株）、純度 9 9. 9 9 9 9 % 以上）を準備した。

【 0 0 4 3 】

次に、下部電極 1 1 4 に 9 0 k H z の周波数を有する電力（投入電力：3 0 0 W）を印加した。そして、チャンバー 1 0 2 内の電極近傍に設けられたガス導入口 1 0 9 から、H M D S O ガスを 1 s c c m、酸素ガスを 1 0 s c c m、ヘリウムガスを 3 0 s c c m 導入し、真空ポンプ 1 0 8 とチャンバー 1 0 2 との間にあるバルブ 1 1 3 の開閉度を制御することにより、成膜チャンバー内圧力を 0. 2 5 T o r r （3 3. 3 2 5 P a）に保ち、基材フィルム 2 上に蒸着膜 3 としての酸化ケイ素膜の成膜を行った。ここで、s c c m は、standard cubic cm per minute の略である。膜厚が 1 0 0 n m になるまで成膜を行い、実施例 1 のガスバリアフィルムを得た。

【 0 0 4 4 】

（実施例 2）

図 4 に示すように、基材 4 0 として、ロール状の 2 軸延伸ポリアミドフィルム

(東洋紡(株)製、N1102、厚さ15 $\mu$ m、幅600mm、長さ5000m)を準備し、これを巻き取り機構を備えたプラズマCVD装置201のチャンバー202内に装着した。次に、CVD装置201のチャンバー202内を、油回転ポンプおよび油拡散ポンプにより、到達真空度 $3.0 \times 10^{-5}$ Torr ( $4.0 \times 10^{-3}$ Pa)まで減圧した。また、原料ガス212として、テトラメトキシシラン(TMOS)ガス(信越化学工業(株)、KBM04)および酸素ガス(太陽東洋酸素(株)、純度99.9999%以上)を準備した。

## 【0045】

次に、コーティングドラム205の近傍に、コーティングドラム205と対向するように1枚の電極213を配置し、このコーティングドラム205と電極213との間に周波数40kHzの高周波電力(投入電力:3.0kW)を印加した。そして、チャンバー202内の電極213の近傍に設けられたガス導入口209から、TMOSガスを50sccm、酸素ガスを500sccmで導入し、真空ポンプ208とチャンバー202との間にあるバルブ214の開閉度を制御することにより、成膜時のチャンバー内圧力を $5 \times 10^{-2}$ Torr (6.7Pa)に保って、基材フィルム40上に蒸着膜としての酸化ケイ素膜を形成した。基材フィルム40の走行速度は、酸化ケイ素膜の膜厚が100nmとなるように設定し、実施例2のガスバリアフィルムを得た。

## 【0046】

## (実施例3)

蒸着膜としての酸化ケイ素膜の膜厚が10nmとなるように基材フィルムの走行速度を設定した他は、実施例2と同様にして、実施例3のガスバリアフィルムを得た。

## 【0047】

## (比較例1~5)

ヘキサメチルジシロキサンガスと酸素ガスを以下の表1に示す条件で導入し、それらのガスの流量、流量比、成膜圧力を調整した以外は、実施例1と同様の条件で成膜し、比較例1~5のガスバリアフィルムを得た。

## 【0048】

## (原子間力顕微鏡によるグレイン間の距離の測定法)

上述したプラズマCVD法により作製した蒸着膜は、未処理では表面が平滑なためグレインを直接測定することは出来ない。したがって、まず、フッ化水素酸またはフッ化アンモニウム水溶液により表面処理をした。当該処理は、バウンダリーは溶解するが、グレインは溶解しにくいという性質を利用してしたものであり、当該処理を行ったことにより、蒸着膜の表面に形成されたグレインを観察することが可能となった。

## 【0049】

そして、成膜後のサンプルを10cm×10cmサイズに切断した後、①23℃、0.5%フッ化水素酸溶液に5秒間処理し、②60秒間水洗した後、③乾燥を行った。

## 【0050】

ここで、原子間力顕微鏡（以下「AFM」とする。）によるグレイン間距離測定方法を説明する。

## 【0051】

測定には Digital Instruments製、セイコー電子製、Topometrix製等のAFMを使用できるが、今回はDigital Instruments製のNano Scope IIIを使用した。そして、この場合には、タッピングモードで表面形状を500nm×500nmの面積で測定したAFM像について、フラット処理を行った後、任意の断面を観察し、ピーク高さがほぼ同じ隣接する2つのグレインについて、そのピークと隣接するピーク間の距離を測定した。また、測定においては、摩耗や汚れのない状態のカンチレバーを使用し、著しいへこみや突起のない均一な凹凸領域を測定箇所とした。

## 【0052】

なお、上記タッピングモードとは、Q. Zongらが Surface Science Letter, 1993年 Vol.290, L688-690に説明している通りであり、 piezo加振器を用いて、先端に探針を付けたカンチレバーを共振周波数近傍（約50～500MHz）で加振させ、試料表面上を断続的に軽く触れながら走査する方法であって、検出される振幅の変化量を一定に維持するように、カンチレバーの位置を凹凸方向（Z方

向)に移動させ、このZ方向への移動に基づいた信号と平面方向(XY方向)の信号とによって3次元表面形状を測定する方法である。また、上記フラット処理とは、2次元データについて、基準面に対して1次、2次または3次元の関数で傾きの補正を処理することであり、この処理により面全体のうねりを相殺した。

【0053】

(ガス透過率測定)

得られたガスバリアフィルムについて、酸素ガス透過率測定と水蒸気透過率測定を行ってガスバリア性を評価した。酸素ガス透過率は、酸素ガス透過率測定装置(MOCON社製、OX-TRAN 2/20)を用い、23℃、ドライ(0%Rh)の条件で測定した。水蒸気透過率は、水蒸気透過率測定装置(MOCON社製、PERMATRAN-W 3/31)を用い、37.8℃、100%Rhの条件で測定した。ガスバリア性の評価基準は、酸素ガス透過率(OTR)が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下であり、かつ水蒸気透過率(WVTR)が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下とした。

【0054】

(測定結果)

以下の表1に測定結果を示す。

【0055】

【表1】

	有機珪素化合物ガス(sccm)	酸素ガス(sccm)	成膜圧力(m Torr)	投入電力(W)	膜厚(nm)	グレイン間距離(nm)	OTR(cc/m <sup>2</sup> /day · atm)	WVTR(g/m <sup>2</sup> /day)
実施例1	1	10	250	300	100	18	0.08	0.30
実施例2	50	500	50	3000	100	21	0.06	0.15
実施例3	50	500	50	3000	10	22	0.08	0.28
比較例1	4	2	250	300	100	90	120	44
比較例2	4	20	250	300	100	61	4	3
比較例3	4	20	250	50	100	85	38	32
比較例4	4	50	250	300	100	45	2.5	3.5
比較例5	4	20	500	300	100	92	118	43

【0056】

上記表1からも明らかなように、実施例1～3のガスバリアフィルムは、何れも、酸素ガス透過率(OTR)が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下、水蒸気透過率

(WVTR) が  $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$  以下であり、優れたガスバリア性を示したのに対し、比較例 1～5 のガスバリアフィルムは、酸素ガス透過率 (OTR) と水蒸気透過率 (WVTR) の何れも評価基準を上回り、不十分なガスバリア性を示した。

## 【 0 0 5 7 】

## 〔 2 〕 イオンプレーティング法を用いた場合

## (実施例 4)

図 5 に示すように、基材フィルム 5 0 としてロール状の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (ユニチカ (株) 製、PET、厚さ  $12 \mu\text{m}$ ) を用い、巻取り式のホロカソード型イオンプレーティング装置 3 0 1 のチャンバー 3 0 2 内に装着した。次に、蒸発源として二酸化ケイ素 (メルクジャパン (株) 製、純度 99%、粒径  $2.5 \sim 4 \text{ mm}$ ) を準備し、陽極 (ハース) 3 0 6 上に搭載した。次にチャンバー 3 0 2 内を、油回転ポンプおよび油拡散ポンプにより、到達真空度  $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$  まで減圧した。

## 【 0 0 5 8 】

次に、真空ポンプ 3 0 8 とチャンバーとの間にあるバルブ 3 0 9 の開閉度を制御することにより、成膜時のチャンバー圧力を  $5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$  に保ちながら、基材フィルムを走行させアルゴンガス  $20 \text{ sccm}$  を導入したホロカソード型プラズマガン 3 0 7 にプラズマ生成のための電力を  $5 \text{ kW}$  投入し、陽極 (ハース) 3 0 6 上の蒸発源にプラズマ流を収束させて照射することにより蒸発源を蒸発させ、高密度プラズマにより蒸発分子をイオン化させて、基材フィルム 5 0 上に蒸着膜としての酸化ケイ素膜を形成した。なお基材フィルム 5 0 の走行速度は、形成される酸化ケイ素膜の膜厚が  $100 \text{ nm}$  となるように設定した。

## 【 0 0 5 9 】

## (実施例 5)

成膜時に導入する酸素ガスを  $10 \text{ sccm}$  導入した以外は、全て実施例 4 と同一の条件で成膜を行い、実施例 5 のガスバリアフィルムを得た。

## 【 0 0 6 0 】

## (比較例 6)



成膜時の投入電力を 3.5 kW に設定した以外は、全て実施例 4 と同一の条件で成膜を行い、比較例 6 のガスバリアフィルムを得た。

## 【 0 0 6 1 】

(比較例 7)

成膜時のチャンバー圧力を  $1 \times 10^{-3}$  Torr とした以外は、全て実施例 4 と同一の条件で成膜を行い、比較例 7 のガスバリアフィルムを得た。

## 【 0 0 6 2 】

(ガス透過率測定)

得られたガスバリアフィルムについて、酸素ガス透過率測定と水蒸気透過率測定を行ってガスバリア性を評価した。酸素ガス透過率は、酸素ガス透過率測定装置 (MOCON 社製、OX-TRAN 2/20) を用い、23℃、ドライ (0% R.h) の条件で測定した。水蒸気透過率は、水蒸気透過率測定装置 (MOCON 社製、PERMATRAN-W 3/31) を用い、37.8℃、100% R.h の条件で測定した。ガスバリア性の評価基準は、酸素ガス透過率 (OTR) が  $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$  以下であり、かつ水蒸気透過率 (WVTR) が  $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$  以下とした。

## 【 0 0 6 3 】

(測定結果)

以下の表 2 に測定結果を示す。

## 【 0 0 6 4 】

【表 2】

	酸素透過率 ( $\text{cc/m}^2/\text{day} \cdot \text{atm}$ )	水蒸気透過率 ( $\text{g/m}^2/\text{day}$ )	グレイン間距離 (nm)
実施例 4	0.30	0.30	24
実施例 5	0.15	0.45	20
比較例 6	0.92	1.84	42
比較例 7	1.22	1.56	47

## 【 0 0 6 5 】

上記表 2 から明らかなように、実施例 4～5 のガスバリアフィルムは、何れも、酸素ガス透過率 (OTR) が  $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$  以下、水蒸気透過率 (WVTR) が  $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$  以下であり、優れたガスバリア性を示し

たのに対し、比較例 6～7 のガスバリアフィルムは、酸素ガス透過率 (O T R) と水蒸気透過率 (W V T R) の何れも評価基準を上回り、不十分なガスバリア性を示した。

## 【 0 0 6 6 】

## 〔 3 〕 スパッタ法を用いた場合

## (実施例 6)

基材フィルムとして 1 0 c m × 1 0 c m サイズのシート状の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (ユニチカ (株) 製、P E T、厚さ 1 2 μ m) を用い、これをバッチ式スパッタリング成膜装置 (アネルバ製、S P F - 7 3 0 H) のチャンバー内に装着した。次に、スパッタターゲット材料として S i (純度 9 9 . 9 9 9 9 % 以上) を準備し、チャンバー内に搭載した。次に、成膜時の添加ガスとしてアルゴンガス (太陽東洋酸素 (株)、純度 9 9 . 9 9 9 9 % 以上)、酸素ガス (太陽東洋酸素 (株)、純度 9 9 . 9 9 9 9 % 以上) を用意した。

## 【 0 0 6 7 】

次にチャンバー内を、油回転ポンプおよびクライオポンプにより到達真空度  $2 \times 10^{-3}$  P a 以下まで減圧した。次にアルゴンガス 3 0 s c c m、酸素ガス 5 s c c m を導入し、真空ポンプとチャンバーとの間にあるバルブの開閉度を制御することにより、成膜時のチャンバー圧力を 0 . 1 P a に保ち、D C マグネトロンスパッタリング法により、投入電力 2 0 0 W で蒸着膜としての酸化ケイ素膜の成膜を行った。成膜時間は酸化ケイ素膜の膜厚が 1 0 0 n m となるように設定し、実施例 6 のガスバリアフィルムを得た。

## 【 0 0 6 8 】

## (実施例 7)

成膜圧力を 0 . 0 5 P a に設定した以外は、全て実施例 6 と同一の条件で成膜を行い、実施例 7 のガスバリアフィルムを得た。

## 【 0 0 6 9 】

## (実施例 8)

投入電力を 4 0 0 W に設定した以外は、全て実施例 6 と同一の条件で成膜を行い、実施例 8 のガスバリアフィルムを得た。

## 【 0 0 7 0 】

## (比較例 8)

酸素ガス流量を 1 5 s c c m に設定した以外は、全て実施例 6 と同一の条件で成膜を行い、比較例 8 のガスバリアフィルムを得た。

## 【 0 0 7 1 】

## (比較例 9)

アルゴンガス流量を 6 0 s c c m に設定した以外は、全て実施例 6 と同一の条件で成膜を行い、比較例 8 のガスバリアフィルムを得た。

## 【 0 0 7 2 】

## (ガス透過率測定)

得られたガスバリアフィルムについて、酸素ガス透過率測定と水蒸気透過率測定を行ってガスバリア性を評価した。酸素ガス透過率は、酸素ガス透過率測定装置 (MOC ON 社製、OX-TRAN 2/20) を用い、23℃、ドライ (0 % R h) の条件で測定した。水蒸気透過率は、水蒸気透過率測定装置 (MOC ON 社製、PERMATRAN-W 3/31) を用い、37.8℃、100% R h の条件で測定した。ガスバリア性の評価基準は、酸素ガス透過率 (OTR) が  $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$  以下であり、かつ水蒸気透過率 (WVTR) が  $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$  以下とした。

## 【 0 0 7 3 】

## (測定結果)

以下の表 3 に測定結果を示す。

## 【 0 0 7 4 】

【表 3】

	酸 素 透 過 率 (cc/m <sup>2</sup> /day · atm)	水 蒸 気 透 過 率 (g/m <sup>2</sup> /day)	グレイン間距離 (nm)
実施例 6	0.21	0.20	23
実施例 7	0.11	0.23	18
実施例 8	0.23	0.38	25
比較例 8	0.75	0.84	42
比較例 9	1.12	1.36	49

## 【 0 0 7 5 】

上記表 3 から明らかなように、実施例 6～8 のガスバリアフィルムは、何れも、酸素ガス透過率 (OTR) が  $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$  以下、水蒸気透過率 (WVTR) が  $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$  以下であり、優れたガスバリア性を示したのに対し、比較例 8～9 のガスバリアフィルムは、酸素ガス透過率 (OTR) と水蒸気透過率 (WVTR) の何れも評価基準を上回り、不十分なガスバリア性を示した。

#### 【0076】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明のガスバリアフィルムは、従来のように単に蒸着膜の厚さを調整しただけでなく、ガスバリア膜として作用する蒸着膜の表面に形成されているグレイン間の距離を上記の範囲内に制御したことによって、結晶性の高いガスの透過できる領域を小さくすることができ、極めてガスバリア性に優れたガスバリアフィルムとすることができる。

#### 【0077】

また、本発明のガスバリアフィルムは、酸素透過率が  $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$  以下で水蒸気透過率が  $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$  以下であり、高いガスバリア性が要求される用途、例えば、食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料に好ましく用いることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

本発明のガスバリアフィルムの構成の一例を示す概略断面図である。

#### 【図 2】

図 1 に示す本発明のガスバリアフィルムの表面の拡大図である。

#### 【図 3】

プラズマ CVD 装置の一例を示す構成図である。

#### 【図 4】

巻き取り機構を備えたプラズマ CVD 装置の一例を示す構成図である。

#### 【図 5】

巻き取り式のホロカソード型イオンプレーティング装置の一例を示す構成図で



ある。

【符号の説明】

1 …ガスバリアフィルム

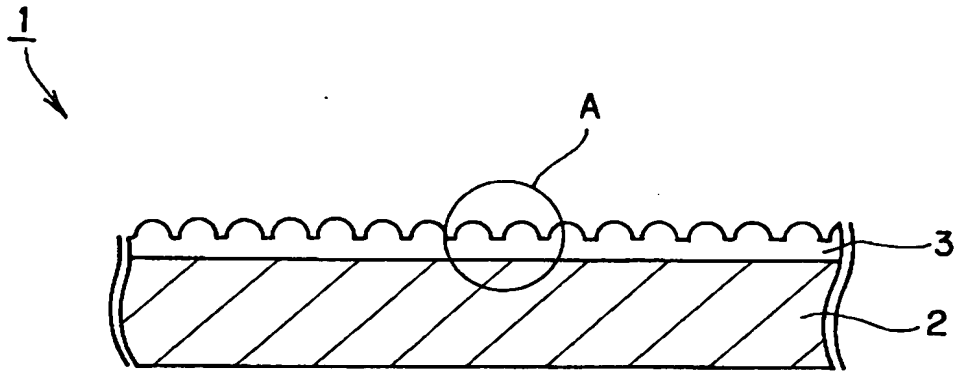
2 …基材

3 …蒸着膜

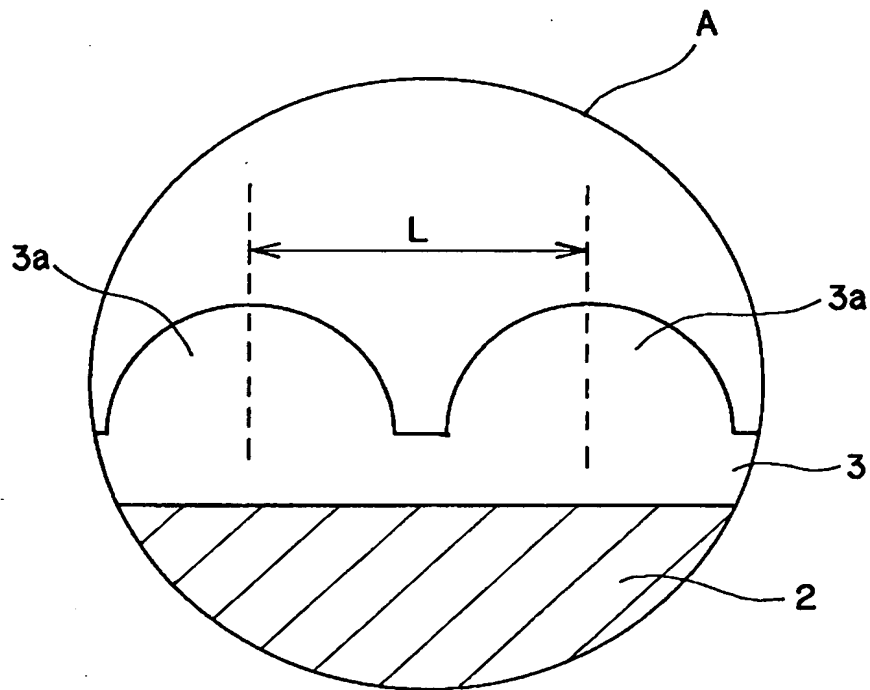
3 a …グレイン

【書類名】 図面

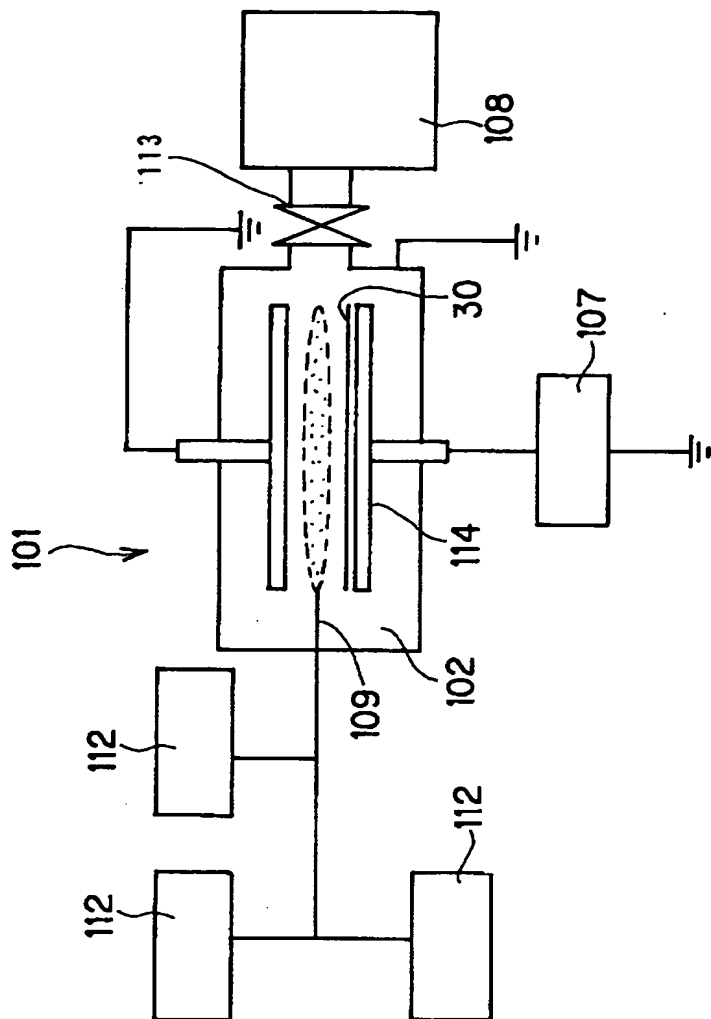
【図 1】



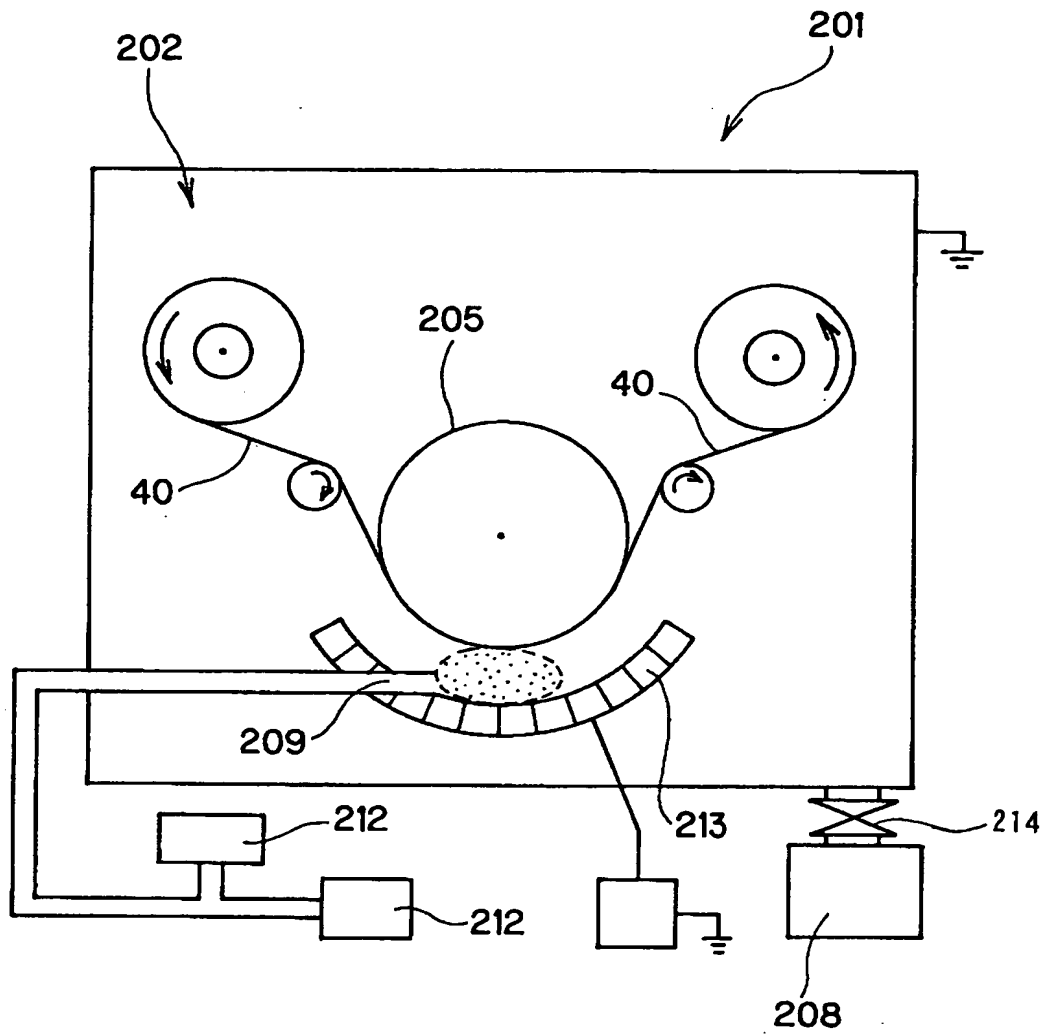
【図 2】



【図 3】

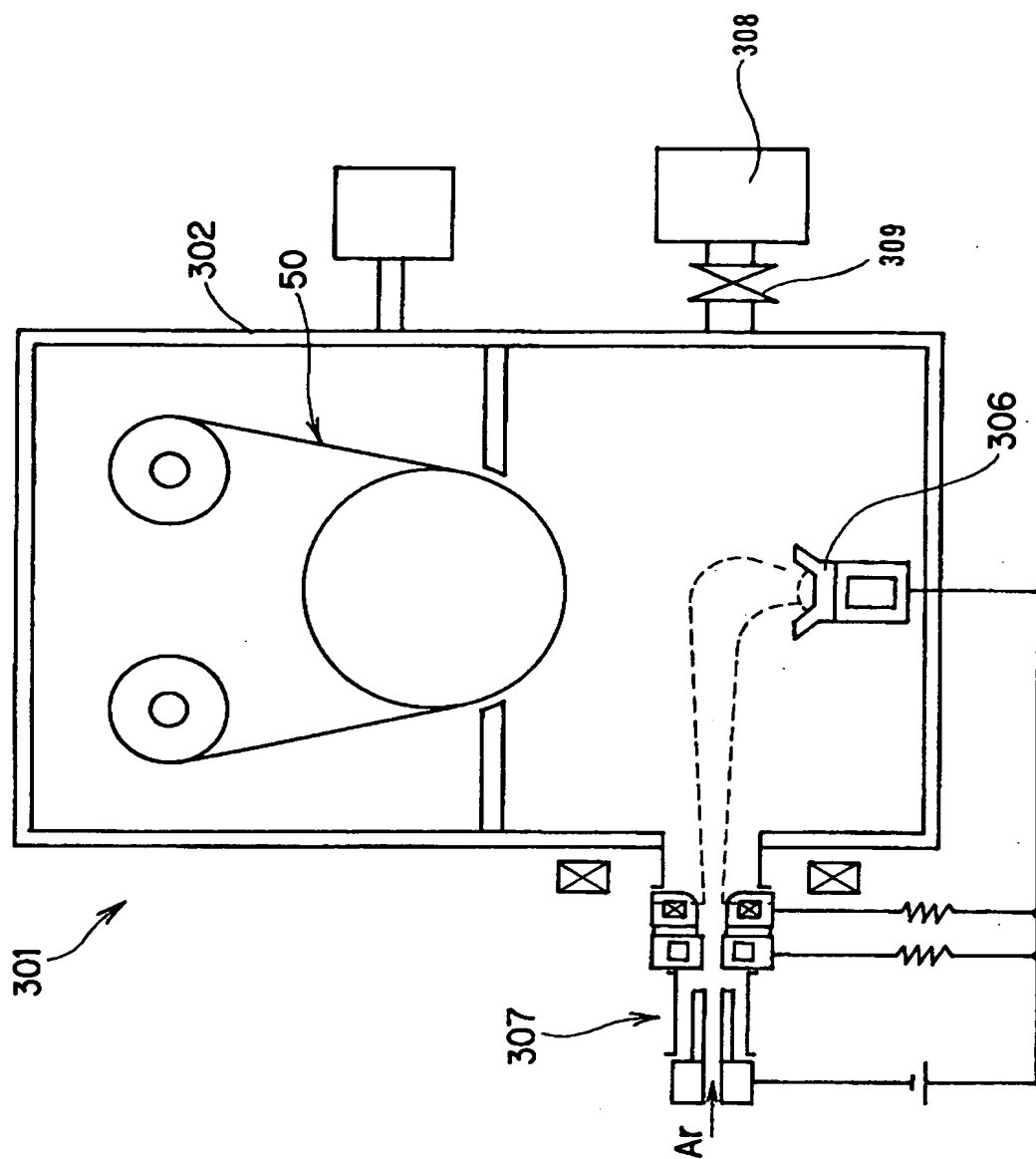


【図 4】





【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 膜厚を所定の厚さに保ちつつ、極めて優れたガスバリア性を有するガスバリアフィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】 基材と、当該基材の両面または片面に形成された蒸着膜と、を有するガスバリアフィルムにおいて、前記蒸着膜表面に形成されているグレイン間の距離を  $5 \sim 40 \text{ nm}$  とする。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名	大日本印刷株式会社